PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ROCZNIK XVI GRUDZIEŃ 1932 XII

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Wpływ sączenia na wyniki badania odfermentowanego zacieru gorzelniczego

L'influence de la filtration sur les résultats des recherches sur la trempe fermentée

Inż. WILHELM KAMIENOBRODZKI

Nadeszło 10 września 1932

Jedną z najbardziej podstawowych prób, wykonywanych dla kontroli przerobu w gorzelni, jest oznaczenie gęstości zacieru po ukończonej fermentacji, czyli t. zw. oznaczenie odfermentowania. To „odfermentowanie" wpływa zwykle, w znacznej mierze, na sąd o całym przerobie w gorzelni.

Oznaczenie to wykonuje się w zacierze cedzonym, dla usunięcia łup i grubszych zanieczyszczeń. Przesącz taki jest jeszcze silnie mętny, głównie od zawieszonych w nim komórek drożdży. By zmniejszyć wpływ zawieszonych części na wynik oznaczenia, przelewa się powtórnie przesącz na cedzidło, albo też powtarza się tę czynność i dwukrotnie. W czasie cedzenia zatykają się pory worka coraz bardziej i otrzymany przesącz jest klarowniejszy, ale też i czas sączenia wzrasta niewspółmiernie. Mimo takiego wielokrotnego cedzenia nie można otrzymać zupełnie klarownego przesączu. W przerobie gorzelniczym rezygnuje się z reguły z klarowności badanych zacierów, nie tylko z powodu tak długiego czasu sączenia, ale głównie dla uniknięcia zmian przez parowanie w materjale cedzonym. Zmiany mogą nastąpić, gdyż zacier odfermentowany zawiera zwykle 7—10% alkoholu, jak i z powodu postępującej, choć powoli, fermentacji alkoholowej, oraz innych fermentacji spowodowanych życiem bakterji. Główną atoli przyczyną, dla której do badania stosuje się mętne zaciery, jest prawdopodobnie nieznajomość odchyleń w otrzymywanych wynikach, spowodowanych tą zawiesiną.

Na podstawie gęstości zacieru (odfermentowania), wnioskuje się o dobroci całego przerobu w gorzelni, a w szczególności o przebiegu fermentacji. Im gęstość jest mniejsza, tem lepszy jest przerób. Chrząszcz[1]) podaje dla zacierów ziemniaczanych gęstość 0,5 — 1,0° Bllg., względnie nawet do 1,5° Bllg., jako wskazującą dobry lub normalny przerób, a gęstości powyżej 1,5° Bllg. za wynik złej roboty w gorzelni. Daty powyższe odnosi do zacieru zupełnie klarownego. Foth[2]) przyjmuje jako średnie, normalne odfermentowanie 0,5 — 1,0°Bllg., dopuszczając jednak i odfermentowanie równe 2,0°Bllg. przy niskim współczynniku czystości i gęstych zacierach słodkich. Foth[3]) odnosi też daty powyższe do zacierów klarownych, ale dopuszcza do badania i zaciery niezupełnie klarowne. Maercker[4]) wymaga także zacierów zupełnie klarownych.

Dzięki wyżej podanym trudnościom sączenia, z reguły operuje się w gorzelniach mętnymi, a najwyżej niezupełnie klarownymi zacierami. Wszelka więc ocena przerobu w gorzelni, na podstawie odfermentowania, jest problematyczna.

Klarowny zacier odfermentowany otrzymuje się łatwo i szybko przez odwirowanie, na wirówce o wielkiej ilości obrotów. Sposób ten jest niedostępny dla gorzeln rolniczych. Cedzeniem można otrzymać zacier klarowny przez długie (przynajmniej godzinne) sączenie, a następnie przez ściągnięcie klarownej cieczy z nad należycie odstałej końcowej frak-

[1]) Chrząszcz, Gorzelnictwo T. II str. 303 i Badania w Gorzelnictwie Wyd. drugie str. 184.
[2]) Foth, Handbuch der Spiritusfabrikation, 1929 str. 928.
[3]) l. c. str. 908.
[4]) Maercker, Handbuch der Spiritusfabrikation, wyd. 8, str. 191.

cji cedzenia. I ten sposób jest dla gorzelni rolniczej nie do przyjęcia, z powodu: 1) długotrwałości sączenia, 2) parowania, aczkolwiek je można zmniejszyć przez szczelne zamykanie naczyń, 3) zmiany spowodowane fermentacją, więc koniecznością zabijania drobnoorganizmów.

W ruchu gorzelni możliwa i bardzo wskazana jest ocena przerobu na podstawie odfermentowania, ale tylko porównawcza i to przy stosowaniu zawsze identycznych warunków jak: jednakowe worki do cedzenia, nalewanie zawsze równej ilości badanej cieczy i przelewanie zawsze takiej samej ilości przesączu z powrotem do cedzidła. Np. dwa razy po 200 cm^3 i odbierając następnie zawsze 300 cm^3 do badania.

Dla określenia wpływu zawiesiny na wyniki badania zacieru odfermentowanego, stosowano cedzenie przez worek z woalu wełnianego o pojemności około 2 *l*. Worek ten umieszczano w szklanem cedzidle z kloszową przykrywą. Dzięki uszczelnieniom gumowym parowanie zmniejszono do minimum. Zacier ziemniaczany pobierano z kadzi, po dokładnem przemieszaniu jej zawartości, pod koniec trzeciego dnia fermentacji. Pobierano próbę w ilości 2 *l*, w której niszczono drobnoorganizmy przez zadanie 5 cm^3 40%-ego roztworu fluorku amonowego. Następnie wlewano całą próbę do worka przy otwartym kurku dolnym cedzidła i podstawionym cechowanym odbieralniku na 200 — 250 cm^3. Od chwili wlania próby mierzono stoperem czas cedzenia. Po wypełnieniu się odbieralnika nie wylewano przesączu z powrotem do cedzidła, ale podstawiano nowy odbieralnik o tej samej objętości i mierzono czas dla każdego odbieralnika oddzielnie. Odbierano cztery kolejne próby przesączu, po 200 względnie 250 cm^3, więc 800 albo 1000 cm^3, następny kolejny przesącz zbierano już bez oznaczenia czasu cedzenia. Wszystkie przesącze przechowywano w termostacie wodnym o + 10°.

Gęstość (odfermentowanie) przesączu, oznaczano piknometrem, typu Reischauer, na 25 cm^3, w ciepłocie 17,5° (dokładność ± 0,05°), w odniesieniu do wody dystylowanej o 17,5° (± 0,05°) i świeżo wygotowanej. Dla uniknięcia sedymentacji części zawieszonych, w czasie względnie długiego napełniania piknometru lejkiem kapilarnym, doprowadzano zacier z rozdzielacza, o krótkiej rurze odpływowej, wewnątrz którego wirowało małe mieszadełko. Z każdego zacieru odbierano cztery frakcje, a dalszy przesącz centryfugowano na wirówce o 3000 obrotów na minutę, przez 5 *min*, w zamkniętych naczyniach. Wyniki oznaczeń podaje tablica I.

Gęstość zacieru maleje więc z czasem cedzenia i dąży do granicy gęstości zacieru zupełnie klarownego, którą osiągnie po czasie bardzo długim, praktycznie nieosiągalnym, gdyż czas cedzenia każdej frakcji jest mniej więcej dwa razy dłuższy niż poprzedniej, (frakcja pierwsza cedzi się bardzo krótko), a później stosunek ten szybko wzrasta, jak to widać na zacierze trzecim: frakcja czwarta cedziła się trzy razy dłużej niż trzecia. Stosując wlewanie powrotne pierwszych frakcyj przesączu, czas cedzenia skraca się tylko nieznacznie, przez zwiększenie słupa cieczy w worku.

Oprócz gęstości oznaczano, w poszczegól-

TABLICA I

Czas cedzenia od chwili nalania, próby do worka, do końca odbioru frakcji.	Obj. frakcji cm^3	Zacier I		Zacier II		Zacier III.	
		Gęstość	Bllg.	Gęstość	Bllg.	Gęstość	Bllg.
38'	200			1,00706	1,766		
48"	250					1,00622	1,556
50"	200	1,00916	2,290				
2'50"	200			1,00609	1,522		
3'30"	200	1,00817	2,042				
3'54"	250					1,00519	1,297
7'54"	200			1,00538	1,344		
9'48"	200	1,00760	1,899				
10'54"	250					1,00451	1,127
17'31"	200			1,00452	1,129		
22'40"	200	1,00697	1,744				
31'31"	250					1,00362	0,906
po odwirowaniu	—			1,00254	0,636	1,00273	0,683

TABLICA II

Czas cedzenia, od chwili nalania próby do worka, do końca odbioru danej frakcji.	Objęt. frakcji. cm^3	Zacier I		Zacier II		Zacier III.	
		Gęstość	Bllg.	Gęstość	Bllg.	Gęstość	Bllg.
38″	200			1,01757	4,393		
48″	250					1,01623	4,056
50″	200	1,02133	5,334				
2′50″	200			1,01673	4,182		
3′30″	200	1,02057	5,142				
7′54″	200			1,01610	4,025		
9′48″	200	1,02007	5,018				
17′31″	200			1,01523	3,807		
22′40″	200	1,01949	4,873				
po odwirowaniu	—			1,01320	3,300	1,01299	3,249

TABLICA III

Czas cedzenia, od chwili nalania próby, do worka, do końca odbioru danej frakcji.	Objęt. frakcji. cm^3	Zacier I		Zacier II		Zacier III.	
		Gęstość	% obj. alk.	Gęstość	% obj. alk.	Gęstość	% obj. alk.
38″	200			0,98923	7,79		
48″	250					0,98961	7,49
50″	200	0,98735	9,36				
2′50″	200			0,98919	7,83		
3′30″	200	0,98734	9,37				
3′54″	250					0,98952	7,56
7′54″	200			0,98913	7,87		
9′48″	200	0,98733	9,38				
10′54″	250					0,98949	7,59
17′31″	200			0,98912	7,88		
21′40″	200	0,98725	9,44				
31′31″	250					0,98947	7,60
po odwirowaniu	—			0,98914	7,87	0,98946	7,61

nych frakcjach, zawartość alkoholu i ekstraktu. Próbę schłodzoną na + 10° wlewano do kolbki miarowej na 100 cm^3 i z niej przelewano do ½ litrowej kolby dystylacyjnej i przepłókiwano kolbkę miarową 50 cm^3 wody Dystylat zbierano do tej samej kolbki miarowej, i po ostudzeniu do + 10° dopełniano wodą, o tej samej ciepłocie, do marki. Do tej samej kolbki wlewano następnie pozostałość z kolby dystylacyjnej, a po spłókaniu wodą, oziębieniu do + 10°, dopełniano do marki. Ekstrakt oznaczano piknometrem, w tych samych warunkach jak i gęstość zacieru. Ekstrakty poszczególnych frakcyj podaje tablica II.

Wpływ części zawieszonych w zacierze, a więc wpływ cedzenia, na oznaczenie ekstraktu, jest tylko nie wiele mniejszy od wpływu tej zawiesiny na oznaczenie odfermentowania.

W dystylacie każdej frakcji oznaczano alkohol piknometrem, w ciepłocie 15° (dokładność ± 0,03°) w odniesieniu do wody o tej samej ciepłocie. Wyniki podaje tablica III.

Jak widać z powyższej tablicy sączenie wpływa tylko nieznacznie na oznaczenie alkoholu w zacierze odfermentowanym. I to, alkoholu jest tem więcej, im zacier jest dokładniej przesączony, t. zn. im mniej jest w nim zawiesiny.

Dla zacieru trzeciego oznaczono ilość zawiesiny, głównie drożdży, przez odwirowanie, (3000 obr. na *min*, przez 5 *min*) po dwie próbki z każdej frakcji, w kalibrowanych probówkach, specjalnie wycechowanych. Na dnie zbierał się biały osad drożdży, przykryty cienką popielatą warstewką. Ilość osadu mierzono objętościowo. Wyniki podaje tablica IV.

TABLICA IV

Czas cedzenia	% osadu	Bllg.
48″	3,8	1,556
3′54″	3,0	1,297
10′54″	2,4	1,127
31′31″	1,4	0,906
po odwirow.	0,0	0,683

Zmniejszanie się gęstości zacieru, z ubywaniem zawiesiny, jest tem wolniejsze im mniej jest tej zawiesiny.

Streszczenie.

Zbadano trzy odfermentowane zaciery ziemniaczane, na wpływ stopnia przecedzenia, na oznaczenie: gęstości (odfermentowania), ekstraktu, zawartości alkoholu i dla jednego z zacierów oznaczono wpływ sączenia na ilość zawiesiny.

Stwierdzono, że gęstość zacieru maleje bardzo znacznie wraz z dokładnością przecedzenia, np. zacier II, którego gęstość oznaczono w pierwszej partji przesączu, wykazał 1,77°Bllg., a więc gorsze odfermentowanie niż normalne — miał zaś rzeczywiście, przy roztworze zupełnie klarownym, gęstość równą 0,66°Bllg., a więc takie odfermentowanie jakie uważa się za bardzo dobre.

Wpływ dokładności przecedzenia na oznaczenie ekstraktu, jest tylko niewiele mniejszy, niż na oznaczenie gęstości.

Wynik oznaczenia alkoholu jest także uzależniony od dokładności przecedzenia, ale w stopniu znacznie mniejszym.

Stwierdzono także, że ilość (na objętość) zawiesiny, nie wykazuje prostej zależności od gęstości zawiesiny.

Państwowe Kursy Gorzelnicze
przy Instytucie Technologji Rolniczej
w Dublanach.

ZUSAMMENFASSUNG.

Es wurden drei vergorene Kartoffelmaischen daraufhin geprüft, welchen Einfluss die Filtrierung auf die Bestimmung, der Vergärung, der Menge des Extraktes und des Alkohols, besitzt; auserdem wurde für eine von den untersuchten Maischen, auch der Einfluss der Menge der suspendierten, nicht gelösten Teile untersucht.

Es wurde festgestellt, dass die Dichte der Maische, mit zunehmender Genauigkeit der Filtration, stark absinkt. Z. B. wurde die Dichte der Maische II in der ersten Fraktion der Filtration zu 1.77° Bllg bestimmt; also müsste der Vergärungsgrad für diese Maische als schlechter als normal bezeichnet werden. Jedoch besass dieselbe Maische, bei vollständiger Klarheit, die Dichte von 0,66° Bllg, also eine Vergärung, die man als eine sehr gute bezeichnen muss.

Der Einfluss des Filtrierungsgrades auf die Extraktbestimmung, ist fast so gross, wie dieser Einfluss auf die Bestimmung der Dichte.

Die Alkoholbestimmung, in den vergorenen Maischen, wird nur sehr wenig von den festen, in der Maische suspendierten Teilen, beeinflusst.

Eine Proportionalität zwischen dem Volumen der suspendierten Teile und der Dichte der Maische, läst sich nicht feststellen.

Aus der Brennereischule
beim Institut für Landwirtschaftliche
Technologie, in Dublany bei

O kwasowości fermentującego zacieru w gorzelni

L'acidité de la trampe en fermentation

Inż. WILHELM KAMIENOBRODZKI

Nadeszło 1 października 1932

W fermentującym zacierze gorzelniczym, zaszczepione drożdże, nie są jedynemi drobnoorganizmami, które dochodzą w nim do rozwoju i działania. Warunki przygotowania drożdży, zacieru, jak też i samej fermentacji zacieru, pozwalają jedynie na otrzymanie t. zw. technicznej czystości mikrobiologicznej w fermentującym zacierze. Głównemi towarzyszami drożdży w zacierze są bakterje fermentacji kwasowych. Bakteryj tych powinno być możliwie jaknajmniej, i mało więc produktów ich działania. Im więc mniejszy będzie przyrost kwasowości fermentującego zacieru, tem wyższa będzie jego czystość mikrobiologiczna. Oznaczenie tego przyrostu kwasowości, podczas przebiegu fermentacji zacieru, jest konieczne dla oceny nietylko samego przebiegu fermentacji, ale i do oceny ogólnej czystości w gorzelni.

Oznaczanie kwasowości zacieru odfermentowanego w gorzelni, podaje się zwykle w stopniach Delbrücka. Kwasowość ta jest sumą: 1) kwasowości zacieru przed fermentacją, t. zw. zacieru nastawionego, 2) przyrostu kwasu spowodowanego życiem drobnoorganizmów, 3) minimalnego przyrostu kwasowości, spowodowanego zmianami chemicznemi, niektórych produktów zawartych w zacierze i 4) kwasowości powodowanej zawartością rozpuszczalnego i uwięzionego w zacierze dwutlenku węgla.

Wpływ rozpuszczonego dwutlenku węgla, na oznaczenie kwasowości, jest bardzo znaczny, a ilość jego w zacierze jest różna w po-

szczególnych stadjach fermentacji. Jest ona największa w czasie głównej fermentacji, w tym też okresie musi najsilniej wpływać na kwasowość zacieru.

Zmiany kwasowości czterech badanych zacierów podano w poniższej tablicy.

TABLICA.

Wiek zacieru w godzinach.	Kwasowość zacieru w stopniach Delbrücka.			
	zacier świeży, światło dzienne.		zacier wyjałowiony światło żarówki „słonecznej"	
	1.	2.	3.	4.
0	0,55	0,50	0,65	0,67
3	0,62	0,50		
4			0,68	0,72
6	0,68	0,55		
8			0,68	0,73
12			0,70	0,74
16			0,82	0,74
18		0,70		
20			0,82	0,80
21		0,70		
24	0,90	0,90	0,82	0,83
27	0,85	0,90		
28			0,88	0,88
30	0,83	0,90		
32			0,88	0,90
36			0,90	0,92
40			0,90	0,88
42	0,82			
44			0,90	0,88
45	0,85	0,83		
48	0,85	0,83	0,88	0,85
51	0,83	0,80		
52			0,84	0,85
54	0,80	0,77		
56			0,80	0,82
60			0,80	0,82
64			0,83	0,87
66	0,72	0,70		
68			0,88	0,87
69	0,72	0,70		

Zaciery 1 i 2 różniły się między sobą o jednę dobę, t. j. zacier 2 wprowadzono do kadzi, gdy zacier 1 przeszedł już 24-godzinną fermentację. Podobnie i zaciery 3 i 4. Każda więc para zacierów pozostawała w zupełnie podobnych warunkach. Pomiędzy badaniem pierwszej, a drugiej pary zacierów upłynęło około 2 miesięcy. Wszystkie oznaczenia robiono tą samą mikrobiuretą, stosując jako wskaźnik niebieskie papierki lakmusowe Schering-Kahlbaum. Z zacierów 1 i 2 pobierano próby co 3 *godz*, ale tylko w dzień, gdyż uchwycenie punktu neutralności przy świetle zwykłej żarówki jest bardzo trudne i niepewne, pozatem dawałoby wyniki, których nie możnaby porównywać z oznaczeniami wykonanemi przy świetle dziennem. Dla uzyskania zupełnej ciągłości wyników pobierano próby z drugiej pary zacierów co 4 *godz* i badano je tylko w ciemni przy świetle żarówki „słonecznej". Dla uniknięcia wpływu tworzącego się CO_2, w czasie samego miareczkowania, wyjaławiano próby fluorkiem amonowym. Wyjaławianie stosowano do drugiej pary zacierów, natychmiast po pobraniu prób z kadzi fermentacyjnej.

Jak widać z tablicy, kwasowość normalnego zacieru ziemniaczanego wzrasta dość szybko i dochodzi do najwyższego punktu po 24—36 *godz*. Przyrost kwasowości wynosi w tym czasie 0,25—0,40°D. Po dłuższem lub krótszem utrzymaniu się na tym poziomie, kwasowość spada zwolna i uzyskuje minimum po około 58 *godz* fermentacji zacieru. Spadek kwasowości w tym okresie wynosi 0,18—0,20°D. Po tym okresie następuje nieznaczny wzrost kwasowości. Całkowity przyrost kwasowości, w normalnych zacierach ziemniaczanych wynosi więc 0,17—0,23°D.

Jak widać więc z przytoczonych wyników badania, bezwodnik węglowy wpływa bardzo znacznie na kwasowość zacierów. Większa albo mniejsza jego ilość powoduje, zamiast jednostajnego wzrostu kwasowości w czasie pracy zacieru, wyraźne maksymum w czasie głównej fermentacji i takież minimum w czasie dofermentowania.

Państwowe Kursy Gorzelnicze
przy Instytucie Technologji Rolniczej
w Dublanach.

ZUSAMMENFASSUNG.

Es wurden vier Brennerei-Kartoffelmaischen im Laufe der Gärung auf den Säuregrad, geprüft. Es hat sich gezeigt, dass die in der geprüften Maische gelöste Kohlensäure stark den Säuregrad beeinflusst. Deswegen erreicht dieser während der Hauptgärung ein Maximum — und während der Nachgärung ein Minimum.

Aus der Brennereischule
beim Institut für Landwirtschaftliche Technologie
in Dublany bei Lwów.

Zatrucia katalizatorów platynowych przy utlenianiu amonjaku

Contaminations des catalyseurs de platine pendent l'oxydation de l'ammoniac

WITOLD HENNEL

Nadeszło 20 listopada 1931 r.

Wstęp.

Przemysłowe utlenianie amonjaku na siatkach platynowych jest procesem dość dokładnie opanowanym, a mimo tego występuje w nim pewien czynnik niewiadomy. Znany wiele faktów związanych z utlenieniem amonjaku, które najłatwiej można wytłumaczyć zatruwaniem siatek. Naprzykład różne zakłady przemysłowe, pracując w tych samych warunkach (temperatura, obciążenie, skład mieszanki), mają różną wydajność spalania. Albo, jedna i ta sama instalacja ma okresowo wyższą, lub niższą wydajność, przyczem zmiany zachodzą równocześnie na wszystkich aparatach utleniających. Znany jest fakt, że siatki, których aktywność zmniejszyła się po dłuższem użyciu, dadzą się regenerować przez trawienie kwasami; niektóre fabryki muszą wykonywać te zabiegi bardzo rzadko, inne kilka razy częściej. Należy wziąć pod uwagę, że spala się obecnie wszędzie tylko amonjak syntetyczny, że gazy idące na siatki są starannie filtrowane i że ta staranność jest prawdopodobnie największa właśnie tam, gdzie chodzi o dociągnięcie wydajności do normalnego poziomu. Wszystkie fakty powyższe dadzą się wytłumaczyć, jeśli przyjmiemy, że istnieją jakieś trucizny katalizatorów, które mogą występować w rozmaitej koncentracji w amonjaku, lub w powietrzu (względnie tlenie), albo też w jednym i drugim.

Badania, mające na celu wykrycie tych trucizn, rozpoczęto od badania amonjaku syntetycznego, który dotychczas był uważany za ,,chemicznie czysty'', zawierający conajwyżej wodór i azot, rozpuszczone w ciekłym amonjaku pod ciśnieniem. Przy tym wyborze kolejności pracy oparto się na wiadomości, że przepuszczanie amonjaku przez węgiel aktywny wpływa korzystnie na wydajność spalania i bywa stosowane w praktyce, co wskazywałoby, że zwłaszcza amonjak jest obciążony szkodliwemi substancjami.

Badanie amonjaku syntetycznego[1]), wykonane przez Dr. Wiercińskiego i autora, dowiodło istnienia związków organicznych, które niewątpliwie powstają drogą syntezy z małych ilości metanu, oraz śladów tlenku i dwutlenku węgla, towarzyszących mieszaninie wodoru z azotem podczas katalitycznej syntezy amonjaku. Powyższe odkrycie spowodowało wysunięcie hipotezy, że związki organiczne, zawarte w amonjaku syntetycznym, są właśnie temi poszukiwanemi truciznami. Wykonano dokładne badania wpływu różnych typowych ciał organicznych na utlenianie amonjaku. Wynik pracy był raczej ujemny, przekonano się, że substancje organiczne, należące do różnych typów związków, złożonych z węgla, wodoru, oraz węgla, wodoru i azotu, dodawane w śladach, nie trują siatek. Opis tych doświadczeń jest treścią niniejszej publikacji. Wprowadza ona nowe metody badania i obala dawne poglądy na trujący wpływ acetylenu.

Literatura.

Sprawozdania z prac nad zatruciami katalizatorów platynowych do utleniania amonjaku pochodzą z lat 1918—1922. Przypada to na okres, w którym utleniano amonjak cyjanamidowy, przyczem zdarzały się zatrucia siatek bez porównania większe niż te, któremi interesujemy się dzisiaj. Również i sam proces utleniania, jego prowadzenie i kontrola nie były jeszcze tak dokładnie opanowane. Nic dziwnego, że prace te były mało subtelne, a jak się okazało, niektóre ich dane wręcz błędne.

Taylor i Cabbs[2]) w pierwszej publikacji opisali działanie toksyczne acetylenu, w drugiej stwierdzili, że nie acetylen, ani

---

[1]) J. Wierciński i W. Hennel, Chimie et industrie **27**, 1292, (1932).

[2]) Taylor i Cabbs. Ind. Eng. Chem. **10**. 457 (1918) i **11**, 27 (1919).

siarkowodór, lecz tylko fosforowodór jest trujący. Decarriere[3]) ze współpracownikami stwierdzili trujące działanie acetylenu, fosforowodoru i siarkowodoru. Te ostatnie poglądy przetrwały w technologji, propagowane przez najważniejsze dzieła monograficzne z tej dziedziny, jak Pascal i Waeser. Poza temi wiadomościami posiadano konkretne dane z przemysłu, że metan i wodór mogą być dodawane do mieszanki amonjaku z powietrzem, w celu podwyższenia temperatury reakcji.

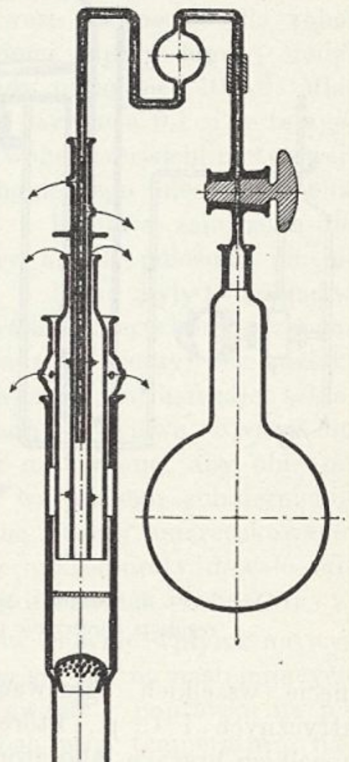
Już po ukończeniu tej pracy, Yee i Emmett[4]) ogłosili publikację na ten sam temat. Praca ich, aczkolwiek posiadała niezbyt wielką precyzję w konstatowaniu zatruć, oraz warunki reakcji oddalone od przemysłowych, jest bardzo wartościowa dzięki wielkiej czystości gazów, używanych do doświadczeń. Wyniki jej co do acetylenu są zgodne z wynikami niniejszej pracy, mianowicie i one również stwierdzają, że wyniki Decarriera są błędne, gdyż acetylen nie jest trucizną.

Sposób pracy i aparatura.

Studja nad zachowaniem się katalizatorów wykonywano w warunkach możliwie zbliżonych do ruchowych. Liczono się z tem, że wahania wydajności, spowodowane dodatkami rzekomych trucizn, mogą być tego samego rzędu co wahania niezależne od eksperymentatora, istniejące w przemyśle, a tembardziej i w aparaturze laboratoryjnej. Dlatego obrano następującą metodę porównawczą. Palono cztery siatki, dbając o identyczność warunków palenia i brano pod uwagę odchylenia od wydajności średniej. Po osiągnięciu dostatecznej stałości tych odchyleń, wprowadzano na dwie siatki badaną substancję. Taka metoda postępowania uniezależniała wyniki od wahań wydajności, spowodowanych w poszczególnych dniach przez czynniki niezależne.

Aparatura składała się z czterech niezależnych elementów kontaktowych, zawierających siatki platynowe o średnicy czynnej 30 *mm* grubości drutu 0,06 *mm* i ilości oczek 2200 na cm^2. Budowa elementu uwidoczniona jest na rycinie 1.

Jest to ostatnia faza ewolucji tego aparaciku w kilkuletniej pracy autora nad zagadnieniami, mającemi związek z utlenianiem amonjaku. Zaczęto od umocowywania siatek między stożkowemi pierścieniami, wciśniętemi jeden w drugi, które wycinano z tyglów. Następnie wtapiano siatki w rury pyreksowe. Najprostszym i równie czystym, jak poprzedni, okazał się następujący sposób: siatka leży swobodnie między dwoma pierścieniami, wyciętemi z rury pyreksowej. Cylindry te ściskają brzegi siatki swemi powierzchniami szlifowanemi prostopadle do osi. Są one ściśle dopasowane do wnętrza szerszej rury pyreksowej. Sitko szkl. zapewnia równomierny rozkład obciążenia na całej siatce. Działanie jego widoczne jest na oko, jeśli jeden element dla porównania zostanie zmontowany bez sitka.



Rycina 1. Element utleniający wraz z kolbą do pobierania próbek.

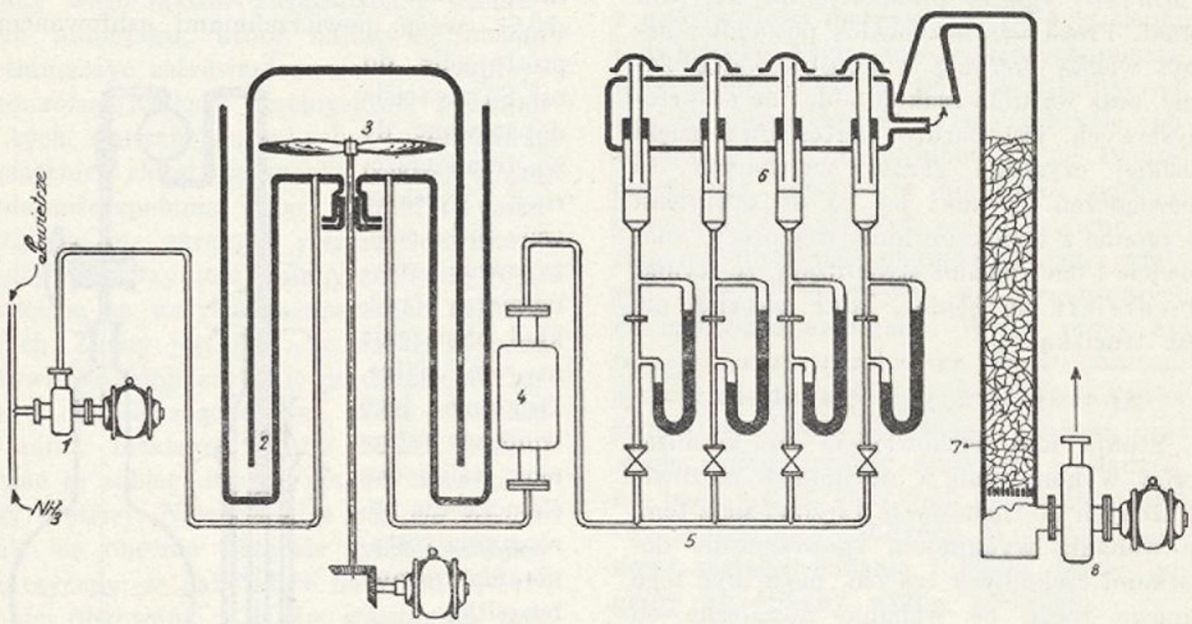
Gazy, opuszczające siatkę, po reakcji wznoszą się w górę, tworząc koncentryczne słupy, rozdzielone rurkami szklanemi. Próbki nasysa się kapilarą, wprowadzoną do połowy środkowej rurki. Ten sposób pobierania próbki tlenków opiera się na poprzednich pracach autora, w których stwierdzono spadek temperatury i wydajności ku brzegom siatki, oraz uzgodniono wyniki, oparte na analizach tlenków, pobranych w powyższy sposób, z danemi z aparatów przemysłowych, gdzie ten „efekt brzeżny" niema znaczenia, dzięki dużym wymiarom siatek.

[3]) Decarriere. Compt. rend. **173**, 148 (1921) i **174**, 460 (1922).

[4]) Yee i Emmett. Ind. Eng. Chem. **23**, 1090 (1931) Publikacja ta ukazała się w czasie między ukończeniem niniejszej pracy, a jej drukiem.

Identyczność warunków na czterech siatkach osiągnięto w następujący sposób: 1) zasilano wszystkie siatki jedną mieszanką, 2) umieszczono cztery starannie cechowane i ściśle identyczne dysze na czterech gałęziach rury zasilającej; spadek ciśnienia na tych dyszach stale mierzono i ustalano jednakowy przepływ 6 *l/min*, 3) czterokrotna symetrja aparatu gwarantowała każdej siatce tę same warunki promieniowania (na schematycznej rycinie 2 dla prostoty narysowano elementy jeden za drugim), 4) pominięcie wszelkich ogrzewaczy, pieców elektrycznych i t. p., które spotykamy we wszelkich pracach laboratoryjnych nad utlenianiem amonjaku, zapewniało identyczność temperatury siatek. Kontrola identyczności temperatury nie mogła być przeprowadzona z taką dokładnością, z jaką temperatura ustalała się sama. Najdokładniejsza z dostępnych metod mierzenia temperatury polegała na oparciu punktu złączenia termoelementu wprost na siatce i posiadała błąd, który przetłumaczony[5]) na inne wielkości, jak wydajności lub skład mieszanki, przewyższał znacznie błąd pomiaru tych wielkości.

Mieszanie amonjaku z powietrzem odbywało się w małej dmuchawie, obracanej motorkiem elektrycznym, która pobierała amonjak z rurociągu fabrycznego. Między dmuchawą a utleniaczami włączono gazometr o pojemności około 15 m^3, zamknięty olejem i zaopatrzony w propeler do mieszania gazu. Oznaczenia wydajności rozpoczynano jedynie wtedy, gdy gazometr był pełny, przyczem dopływ mieszanki do gazometru wstrzymywano na przeciąg całej serji oznaczeń (około 8 godzin). Dzięki temu skład mieszanki w ciągu całej serji pomiarów nie ulegał zmianie, a błędy w analizach amonjaku mogły jedynie równomiernie podwyższyć, lub obniżyć wszystkie wyniki oznaczeń wydajności w danym dniu, co przy metodzie porównawczej nie miało znaczenia. Siatki zapalano płomieniem wodorowym.



Rycina 2. Schemat aparatury.
1) Dmuchawa, 2) Gazometr, 3) Urządzenie do mieszania gazów, 4) Filtr z węglem aktywnym, 5) Rozdział gazu, regulacja i mierzenie przepływów, 6) Elementy utleniające, 7) Wieża z wapnem, 8) Wentylator.

Metody analityczne.

Amonjak oznaczano przez zamykanie znanej objętości gazu w rurze przepływowej, zaopatrzonej dwoma kranikami. W chwili zamykania rura była pod ciśnieniem atmosferycznem i zanurzona w wodzie o znanej

[5]) Krzywe, wyrażające zależności między temperaturą i innemi zmiennemi w procesie utleniania amonjaku są podane w pracy autora „O katalitycznem utlenianiu amonjaku". Biuletyn II. Zjazdu Chem, Polskich. Uzupełnienie pierwsze programu Zjazdu, strona 24—27, Poznań 1929.

temperaturze. Absorbowano wodą wtłoczoną do rury i miareczkowano $^1/_{10}$ n HCl przy czerwieni metylowej.

Oznaczanie tlenków, które było podstawą do obliczania wydajności, wykonywano metodą opracowaną przy współudziale dr. J. Wiercińskiego, będącą ulepszeniem zwykłej metody kolbkowej[6]), pod następującemi względami: 1) kilkakrotnie większa dokładność miareczkowania, osiągnięta przez zupełne wykluczenie kwasu azotawego w chwili miareczkowania, 2) zmechanizowanie wszelkich manipulacyj, 3) ujednostajnienie temperatury mierzonego gazu, 4) stworzenie warunków, w których szablonowe używanie stałej wartości empirycznego spółczynnika kontrakcji daje błąd minimalny. Wzór do obliczania wydajności jest następujący:

$$W = \frac{V}{\alpha R + KV} : P,$$ gdzie W — wydajność,

P — procent amonjaku, V — objętość NO w warunkach normalnych, obliczona z miareczkowania, R — reszta gazów, α — spółczynnik, obliczony z pomiarów temperatury i ciśnienia, sprowadzający objętość R do warunków normalnych.

Wsysanie próbek, uwidocznione na rycinie 1, odbywało się przez kapilarę, zaopatrzoną w kulkę, wypełnioną wodą. Ruch wody był wskaźnikiem prędkości wsysania próbki. Wodę z kulki dodawano później do cieczy analizowanej. Utrzymanie tej prędkości w ścisłych granicach gwarantowało z jednej strony niedostanie się fałszywego gazu, z drugiej zaś zapewniało pobieranie próbki w możliwie krótkim czasie (przy kolbie 750 cm^3 *ok* 25 *min*). Kolby do brania próby były mokre. Ewakuowano je do granicy sprawności posiadanej pompy olejowej. Przed próbką wprowadzano 50 cm^3 tlenu przy pomocy specjalnej pipety, umieszczonej w cylindrze z wodą i zaopatrzonej w kran trójdrożny. Dodatek tlenu miał na celu utlenienie tlenków azotu i zaabsorbowanie ich w małej ilości wody, pozostałej w kolbie. To następowało po 25 *min* z dostateczną stałością stopnia utlenienia. Stopień utlenienia, czyli wzajemny stosunek ilości azotynu i azotanu, które otrzymamy po zaalkalizowaniu, określa wielkość spółczynnika kontrakcji. Wielkość ta (2,98) była oznaczana jedynie w pomiarach wstępnych i okazała się stałą przy tak dobranym sposobie postępowania. Przy oznaczaniu jej posługiwano się analizą azotynu według Hoega[7]). W normalnym toku analizy, po wytrząśnięciu z 25 cm^3 ługu 0,15 n, zanurzano kolby do termostatu z wodą i dopełniano ilością wody, która mogła wejść pod ciśnieniem stałego słupa. Następnie kolby ważono. Wagę odejmowano od „tary", którą wyznaczano dwa razy dziennie, wykonując z kolbą te same manipulacje, prócz pobrania próbki. Różnica wag wyrażała objętość reszty gazów. Po zważeniu kolby wprowadzano do niej pipetą 25 cm^3 kwasu azotowego dla zobojętnienia poprzedniej pipety ługu i dodawano 10 cm^3 wody utlenionej 10%[8]). Miareczkowano wodą barytową 0,1 n w temperaturze wrzenia, wobec czerwieni metylowej, przy użyciu mechanicznego mieszadła i biurety precyzyjnej z kapilarą zanurzoną do cieczy. Szczególny nacisk położono na pipety do kwasu i ługu; były to dokładne aparaty, zmontowane nieruchomo, zaopatrzone w doprowadzenie cieczy, bez udziału kraników, których smary, zatłuszczając szkło, zmniejszają dokładność wylewu. Kwas i ług około 0,15 n tak nastawiano, aby obie pipety dawały po wzajemnem zobojętnieniu ciecz słabo kwaśną, której miareczkowanie wodą barytową z mikrobiurety dawało minimalną poprawkę do obliczeń.

Analiza tlenków głównie wpływa na wyniki badań. Opiera się ona na następujących danych: miareczkowanie z poprawką na pipety, różnica dwóch wag, temperatura, barometr z poprawką na słup wody i prężność pary, spółczynnik kontrakcji. Błędy możliwe w każdym pomiarze składowym, przeliczone na wydajność i zsumowane dają ogólny błąd $\pm$ 0,8% wydajności. Obliczenie to wykonano, znajdując wpływ błędu każdego pomiaru na wydajność, w ten sposób, że kolejno różniczkowano wzór obliczeniowy względem każdej z tych wielkości, jako jedynej zmiennej, oraz podstawiano na miejsce pozostałych liczby średnie z wielu analiz.

---

[6]) Berl-Lunge Chem Techn. Untersuchungsmethoden 1932. Tom. II. 1. str. 578.

[7]) Hoeg. Z. anal. Chem. **71**, 105 (1927).

[8]) z perhydrolu „do analizy" a nie „konserwowanego".

Zwykła analiza kolbkowa daje błąd znacznie większy.

Badanie wpływu metylaminy.

W szeregu związków, któreby mogły powstać w specjalnych warunkach z metanu i amonjaku, najprostszym jest metylamina, dlatego od niej rozpoczęto badanie.

Chlorowodorek metyloamonowy otrzymany według wskazówki w „Beilsteinie" z chlorku amonowego i aldehydu mrówkowego, przekrystalizowano z alkoholu absolutnego. Rozłożono go ługiem, skraplając wydzieloną metylaminę przez zamrożenie. Następnie wdystylowano ją do stalowej butli, ewakuowanej i zamrożonej. W ten sposób otrzymano butlę z ciekłą metylaminą pod ciśnieniem.

Na dwie siatki wprowadzono dodatek metylaminy do mieszaniny powietrza z amonjakiem. W miarę dodatku siatki rozżarzały się coraz silniej, aż po przekroczeniu mieszaniny stechjometrycznej przygasały stopniowo. Wygląd zjawiska taki sam, jak przy stosowaniu mieszaniny o coraz wyższej zawartości amonjaku. Po wykonaniu tych prób rozpoczęto doświadczenia ilościowe. Dodawano na dwie siatki metylaminę dozowaną przepływomierzem. Płynęło z butli 1% NH_2CH_3 w stosunku do ilości amonjaku w gazie (objętościowo). W chwili brania próbek ilość tę zmniejszano do około 0,1%, aby tlenek azotu, utworzony z metylaminy, nie wpłynął na wyniki doświadczeń. Ilość 0,1% jest i tak niesłychanie większa od śladów ciał organicznych w gazie amonjakalnym.

Pracowały tylko trzy siatki. (Siatka, oznaczona w tej grupie doświadczeń *Nr. 3*, miała przytopione okruchy szkła). W serji przed dodawaniem metylaminy i w serji po dodawaniu jej, odchylenia wydajności na siatkach, na których prowadzono badanie, wynosiły + 0,78 i + 0,55 w czasie dodawania + 0,77 i + 0,92, różnica między średniemi z tych liczb wynosi *0,33*. Czyli wydajność w czasie rzekomego zatruwania była wyższa o 0,33. Liczba ta leży w granicach błędu doświadczenia.

Widać z tego, że metylamina nie działa trująco.

Badanie wpływu pirydyny.

Pirydynę chemicznie czystą i świeżo dystylowaną wsączono przez kapilarę termometrową do flaszki Woolfa, przez którą przeprowadzono gaz, idący na dwie siatki.

Wstępne doświadczenia pokazały nam jakościowo charakter zjawiska. Mianowicie gaszenie siatek nadmiarem pary pirydyny było gwałtowniejsze, niż w wypadku metylaminy, lub amonjaku powyżej stosunku stechjometrycznego. Siatka nie ciemniała równomiernie i stopniowo, lecz pokrywała się ciemnemi plamami, które szybko rozchodziły się na całą siatkę, poczem siatka przestawała katalizować. Niewątpliwie siatka podlegała zatruciu (lub raczej zakopceniu) przy nie całkowitem spalaniu pirydyny. Siatka zagaszona nadmiarem pirydyny, po wyżarzeniu płomieniem wodorowym, mogła nadal katalizować mieszankę, zawierającą nadmiar tlenu. Zatrucie (zanieczyszczenie) nadmiarem pirydyny jest nietrwałe, gdyż serja pomiarów po takich eksperymentach (18. VI.) wykazała na badanych siatkach *Nr. 1* i *Nr. 3* odchylenie średnie ½ (1,6—0,84) =0,38, gdy w serjach porównawczych wynosiło ono (14. VI.) 0,20 i (30. VI.) 0,17. A więc nawet, jak gdyby zaszła minimalna poprawa wydajności, pozostająca w granicach błędu doświadczeń.

Doświadczenia (22. VI., 24. VI., 25. VI.), w których dostatecznie powoli doprowadzano pirydynę (około 0,1% w stosunku stechjometrycznym do NH_3) nie wykazały obniżenia wydajności. Średnie odchylenia spalania na siatkach *Nr. 1* i *Nr. 4* w tych serjach wynoszą 0,35, 0,64 i 0,63, gdy odchylenia na tych samych siatkach w serjach 14. VI. i 30. VI. wynoszą 0,125 i 0,13. Widzimy niewątpliwą zwyżkę wydajności, spowodowaną zapewne podwyższeniem temperatury przez spalanie pirydyny.

Doświadczenia z benzenem.

Przeprowadzono tylko doświadczenia jakościowe. Przy nadmiarze tlenu i małych ilościach benzenu siatki nie ulegają zatruciu. Przy niedomiarze tlenu gasną raptownie, jak w doświadczeniach z pirydyną, a nie stopniowo, jak to się dzieje przy dodawaniu coraz to większych ilości amonjaku, lub metylaminy.

Doświadczenia z acetylenem.

Przekonano, że następujące związki: CH_3, NH_2, C_6H_5 i C_6H_6 nie zatruwają siatek, a

Zestawienie wyników doświadczeń z metylaminą

Data	% NH_3	Wydajność 1	Wydajność 2	Wydajność 3	Średnia wydajność 1	Średnia wydajność 2	Średnia wydajność 3	Średnia dzienna	Odchylenia od średn. dziennej 1	Odchylenia od średn. dziennej 2	Odchylenia od średn. dziennej 3	Średnia odchylenia siatek 2 i 3	Uwagi
10. VI.	10,15	93,74 93,54 94,46	92,69 91,81 —	90,92 90,55	93,91	92,25	90,73	92,36	+1,61	—0,05	—1,57	+0,78	Niedodawano metylaminy.
11. VI.	9,94	93,38 93,19 92,78	92,75 92,40 91,46	90,58 90,36 90,20	93,12	92,20	90,35	91,89	+1,23	+0,31	—1,54	+0,77	Dodawano metylaminę na siatki *N*2 i *N*3.
12. VI.	11,17	92,28 92,47	91,80 —	89,74 88,92	92,38	91,80	89.33	91,17	+1,21	+0,63	—1,84	+0,92	Dodawano metylaminę na siatki *N*2 i *N*3.
14. VI.	10,62	91,21 90,77 90,58	90,15 90,08 90,34	88,33 88,82 89,42	90,85	90,19	88,86	89,97	+0,88	+0,22	—1,11	+0,55	Nie dodawano metylaminy.

Zestawienie wyników doświadczeń z pirydyną.

Data	% NH_3	Wydajność 1	Wydajność 2	Wydajność 3	Wydajność 4	Średnia wydajność 1	Średnia wydajność 2	Średnia wydajność 3	Średnia wydajność 4	Średnia dzienna	Odchylenia od średniej dziennej 1	Odchylenia od średniej dziennej 2	Odchylenia od średniej dziennej 3	Odchylenia od średniej dziennej 4	Uwagi
14. VI.	10,62	91,21 90,77 90,58	90,15 90,08 90,34	88,85 89,01 89,19	88,33 88,82 89,42	90,85	90,19	89,01	88,86	89,73	+1,12	+0,46	—0,72	—0,87	Bez pirydyn
18. VI.	10.18	92,40 92,89	91,06 91,46	90,17 90,25	89,57 90,61	92,65	91,26	90,21	90,09	91,05	+1,60	+0,21	—0,84	+0,96	Bez pirydyny. Siatki *N*1 i *N*3 były poprzednio zagaszone nadmiarem pirydyn .
22. VI.	9,78	95,34 93,99 94,01	94,06 91,70 93,36	92,85 92,58 92,65	93,28 92,36 92,34	94,45	93,04	92,69	92,66	93,21	+1,24	—0,17	—0,52	—0,55	Dodawano pirydyny na siatki *N*1 i *N*4. Dodawanie przerwało się wskutek zatkania kapilary.
24. VI.	10,00	94,48 93,59 92,6	92,10 91,73 91,74	91,59 90,85 91,26	92,78 92,79 90,61	93,58	91,85	91,23	92,06	92,18	+1,40	—0,33	—0,95	—0,12	Dodawano pirydynę na siatki *N*1 i *N*4.
25. VI.	10,61	95,19 93,36 94,30	93,65 92,05 92,39	92,64 91,56 91,80	93,41 91,96 93,68	94,28	92,70	91,98	93,02	93,00	+1,28	—0,30	—1,02	+0,02	” ”
30. VI.	10,80	92,53 92,26	91,49 92,10	91,64 91,70	91,47 91,70	92,39	91,80	91,67	91,59	91,86	+0,53	—0,06	—0,19	—0,27	Bez pirydyny.

Zestawienie wyników doświadczeń z acetylenem, część I.

Data	% NH_3	Wydajność 1	Wydajność 2	Wydajność 3	Wydajność 4	Średnia wydajność 1	Średnia wydajność 2	Średnia wydajność 3	Średnia wydajność 4	Średnia dzienna	Odchylenia od średniej dziennej 1	Odchylenia od średniej dziennej 2	Odchylenia od średniej dziennej 3	Odchylenia od średniej dziennej 4	Uwagi
30. VI.	10,80	92,51 92,26	91,79 92,10	91,64 :1,70	91,47 91,70	92,39	91,80	91,67	91,59	91,8[illegible]	+0,53	— 0,6	—0,19	—0,27	Bez acetylenu.
14. VII	10,51	91,03 90,97 90,46	90,86 90,96 90,27	89,66 89,42 88,79	90,30 90,07 89,4	90,82	90,71	89,29	89,95	90,19	+0,63	+0,53	—0,90	—0,24	Bez acetylenu.
24. VII	11,20	91,08 90,97	88,37 91,02	88,73 —	91,03 91,78	91,02	89,69	88,73	91,40	90,21	+0,81	—0,52	—0,148	+0,119	Dodat. acetyl. 0,14%.
25. VII	11,06	89,47 89,78	87,82 87,19	86,93 87,39	90,10 90,47	89,62	87,50	87,16	90,28	88,64	+0,98	—1,14	—1,48	+1,64	W stosunku do mieszanki na siatki *N*1 i *N*2.
9. IX.	10,04	87,00 87,10	86,63 88,50	88,67 88,43	87,40 87,10	87,05	88,06	88,55	88,25	87,73	—0,68	—0,33	+0,82	—0,58	Bez acetylenu.

wiadomem było, że i CH_4 nie zatruwa. Nasuwała się myśl, że żaden związek, złożony z *C*, *H*, *N* nie zatruwa. Przeczyły temu wspomniane doświadczenia francuskich badaczów. Postanowiono dla wyjaśnienia sprzeczności wykonać badanie wpływu acetylenu. Acetylen do spawania, wytwarzany w dużym generatorze oczyszczany masą „Puratylen”, poddawano dalszemu oczyszczaniu. W tym celu przypuszczano go przez trzy

wieżyczki laboratoryjne. Pierwsza zawierała również masę ,,Puratylen", druga pumeks zraszany 20%-wym roztworem kwasu chromowego, trzecia pumeks zraszany 10%-wym roztworem chlorku rtęciowego. Kalibrowany przepływomierz wskazywał ilość acetylenu, dodawaną do rurociągu, prowadzącego mieszaninę powietrza z amonjakiem na dwie siatki. Po raz pierwszy zastosowano w tych doświadczeniach pracę ciągłą bez gaszenia siatek. Osiągnięto bowiem taką sprawność urządzenia dopełniającego gazometr, że siatki paliły się bez kontroli do następnego dnia, a co rano zastawano gazometr pełny mieszanki, gotowej do wykonywania pomiarów, mimo, że po skończonej serji pomiarów gazometr pozostawiono obniżony.

Kilka pierwszych seryj pomiarów z acetylenem odrzucono, gdyż z powodu usterek w doprowadzaniu go, nie posiadano pewności, czy szedł przez całą dobę. Od dnia 23 począwszy aparatura funkcjonowała bez zarzutu. Dodawano 0,14% C_2H_2 w stosunku do objętości mieszaniny. Serje analiz oznaczone 24 i 25 VIII, były wykonywane przy końcu pierwszej i przy końcu drugiej doby dodawania acetylenu. Średnio odchylenia siatek *Nr. 1* i *Nr. 2* w tych serjach wynoszą + 0,14 i — 0,08. Niestety serje porównawcze wcześniejsze, z powodów wyżej wymienionych, są zbyt dawne. Odchylenia tych siatek wynoszą w nich + 23 i + 58. Serja porównawcza następna, z przyczyn niezależnych od autora, była wykonana zbyt późno. Odchylenia dnia 9. IX. wynoszą — 0,17.

Działania zatruwającego nie stwierdzono.

W pracy Decariera dodatek 0,44% C_2H_2 powoduje nieodwracalny spadek wydajności o mniej więcej 20% w ciągu ½ godziny. Dla porównania postanowiono użyć podobną ilość acetylenu w następnych doświadczeniach. Wyregulowano przepływ na 0,42% $C\ H_2$ i wprowadzono acetylen między pierwszem, a drugiem braniem próbek dnia 17. IX. i kontynuowano bez przerwy do dnia 18 włącznie. Dodatek ten tak podwyższył wydajność, że wydaje się zbędnem podawanie serji porównawczych i obliczanie średnich, jak w poprzednich wypadkach. Rzut oka na wydajności osiągnięte wystarcza dla przekonania się o korzystnym wpływie acetylenu, jako czynnika podwyższającego temperaturę siatki i zwiększającego przez to wydajności.

Zestawienie wyników doświadczeń z acetylenem
Część II.

Data	% NH_3	Wydajność				Uwagi
		1	2	3	4	
17 IX	9,63	88,10	89,33	89,35	88,14	Bez acetylenu
		97,16	93,56	—	88,55	Dodano acetylenu na *Nr. 1* i *Nr. 2*.
18 IX	9,71	96,40	93,71	89,23	88,82	
		95,70	93,70	88,84	88,84	
		96,70	94,01	—	—	

Przyczynę większego wzrostu wydajności na pierwszej siatce, niż na drugiej znaleziono dopiero w dalszej pracy. Okazało się, mianowicie, że dodawany acetylen nierówno rozdzielał się między obie siatki.

Aby wyjaśnić powód rozbieżności wyników otrzymanych z wynikami Decariera spróbowano usunąć urządzenia do oczyszczania acetylenu. Wynik był momentalny — siatki zgasły. Natychmiast odłączono acetylen, przedmuchano aparaturę i zapalono na nowo, a po 1 godzinie i 45 minutach wzięto następne próbki. Wydajność nie uległa zmianie, — nastąpiła całkowita regeneracja, gdyż zatrucie trwało zaledwie chwilę.

Zestawienie wyników doświadczeń z acetylenem.
Część III.

Data	% NH_3	Wydajność				Uwagi
		1	2	3	4	
28 IX	9,92	91,79	92,79	91,20	93,10	Przed zatruciem.
		91,54	92,40	91,50	93,20	Po zatruciu i regeneracji

W następnych doświadczeniach szukano ilości acetylenu surowego, któraby nie gasiła definitywnie lecz pozwalała na palenie ze zmniejszoną wydajnością. Parokrotnie zmniejszano ilość dodawanego acetylenu: siatki stale gasły prędzej, lub później. Dopiero po zastosowaniu przepływomierza na kilkadziesiąt razy mniejsze ilości acetylenu udało się zaobserwować stopniowy spadek wydajności przy dopuszczaniu 0,025% acetylenu i stopniową, ale bardzo powolną regenerację.

Ilości fosforu znajdywane w ciągu paru dni w naszym acetylenie wahały się od 6—9 *mgP* w 10 *l* gazu. W doświadczeniu dnia 8 mamy wobec tego zanieczyszczenie amonjaku wynoszące 2—3 *mgP* w 1 *kg* NH_3. W notatkach fabrycznych z czasów amonjaku cyjanamidowego odnaleziono, że zanieczysz-

czenie fosforowe było około 10 razy mniejsze przyczem granica czułości metody analitycznej[9]) wyniosła 0,1 *mgP* w 1 *kg* NH_3. Oczywiście zatrucia siatek fabrycznych nigdy nie zachodziły tak daleko, jak w serji dnia 8 X.

Zestawienie wyników doświadczeń z acetylenem. Część IV.

Data	% NH_3	Wydajność 1	Wydajność 2	Uwagi
8 X	9,89	93,22	93,15	
		93,96	90,88	Rozpoczyna się dodawanie śladów acetyl. surowego.
			86,2 ;	
			62,46	
			62,41	
			55,12	Dodawanie 0,025 % acetylenu surowego.
			52,67	
			53,18	
			52,17	
9 X	10,27		82,66	bez acetylenu.
			81,39	
			82,26	
			83,41	
			84,80	
			85,25	
12 X	10,06		79,11	Zatruto do zagaśnięcia i b :-dano palenie bez acetylenu
			81,93	
			80,00	
			81,00	
			83,77	

W świetle powyższych doświadczeń, zatruwanie siatek acetylenem konstatowane przez badaczów francuskich, tłumaczy się nieczystością acetylenu mimo, że Decariere zaznacza, iż użyty przez niego acetylen był ,,parfaitement pure".

Wniosek z pracy.

Fakt że metan, acetylen, benzol, metyl amina i pirydyna nie szkodzą procesowi utleniania, pozwala sądzić, iż żaden związek złożony z *C*, *H* i *N* niema własności zatruwania katalizatorów. Wobec tego zatrucia zachodzące w instalacjach fabrycznych nie mają nic wspólnego z obecnością ciał organicznych w amonjaku syntetycznym. Przyczyny tych zatruć należy szukać gdzieindziej.

SUMMARY.

Although the ammonia used in nitric acid plants as primary material is supplied nowadays in a very pure state being produced almost entirely by the direct synthesis of hydrogen and nitrogen, falls of efficiency of the oxydation process which occur even under these favorable conditions seem to indicate the presence of catalyst poisons.

It has been found previously by the writer that synthetic ammonia contains traces of organic compounds which are formed during the process of ammonia synthesis[1]).

This fact was responsible for undertaking the investigations described above in which the author has studied the influence of small amounts of organic substances on the efficiency of the ammonia-oxydation process.

In none of the experiments any toxic action was visible when the impurities consisted only of *C*, *H* and *N*.

[9]) W. Hennel, Przemysł Chem. 12.636 (1928).

[1]) J. Wierciński and W. Hennel, Chimie et industrie 27. 1298 (1932).

Kilka uwag o oznaczaniu wilgoci w węglu zapomocą suszenia.

Quelques observations concernant le dosage de l'eau d'interposition dans les charbons.

CZESŁAWA RZYMOWSKA.

Centralne Laboratorjum Chemiczne Dyrekcji Państwowego Monopolu Spirytusowego.

Nadeszło 2 marca 1932.

Metoda oznaczania wilgoci zapomocą suszenia — prostsza od metody dystylacyjnej Schläpfera — jest często stosowana do celów analizy technicznej. Oznaczanie wilgoci w węglu, jako straty ciężaru substancji podczas suszenia w temperaturze ponad 100°, związane jest z szeregiem błędów. Źródłem ich jest, z jednej strony, wydzielanie się oprócz wody innych lotnych składników węgla, z drugiej zaś — rozkład względnie utlenianie się substancji, szczególnie w atmosferze powietrza. Błędy te kompensują się tylko do pewnego stopnia. Ostateczne wyniki oznaczenia wilgoci zapomocą suszenia zależą od warunków, w jakich czynność ta została przeprowadzona, przyczem mają znaczenie nietylko główne czynniki, jak: temperatura, czas i rodzaj środowiska (powietrze, azot, CO_2), lecz również i te, które zazwyczaj ocenia się, jako drugorzędne, a mianowicie: typ suszarki, rozmiar naczyniek wagowych, wielkość naważki i t. p.

Przepisy, podawane w podręcznikach analizy technicznej, częstokroć różnią się znacznie między sobą, oraz przeważnie nie uwzględniają całokształtu warunków suszenia.

Post[1]) nie podaje wcale czasu suszenia, tylko temperaturę (105—110°). Lunge-Berl[2]) zaleca suszyć próbki węgla kamiennego i koksu w temperaturze 105—110° w ciągu 2—2½ *godz*. Według Zaepke'go[3]) należy naważki po 3 *g* sproszkowanego węgla kamiennego poddawać suszeniu w płaskich naczyńkach wagowych w ciągu 2 *godz* w temperaturze 105°. Węgiel brunatny winien być suszony w atmosferze CO_2 (1*g* 3, *godz*, *t*° 105°). H. Huybrechts[4]) uważa za zbędne suszenie węgla w ciągu tak długiego czasu (2—3 *godz*) i na podstawie wykonanych przez siebie oznaczeń, zaleca suszyć węgiel w ilości 1 *g* tylko przez 15 *min* w naczyńku wagowem średnicy 3 *cm*, w suszarce o temperaturze 107°.

Dla polskich węgli czas ten zdaje się być niewystarczający do osiągnięcia maksymalnej straty ciężaru.

Pfanhauser[5]) stwierdza, że największa strata ciężaru suszonej próbki zachodzi po upływie 30—45 *min* w suszarce nagrzanej do 105—106° (w atmosferze powietrza). Do tych oznaczeń sproszkowany węgiel był odważany w płaskich naczyńkach wagowych w ilości 1 *g*.

M. Struszyński[6]) przytacza różne sposoby, polegające na suszeniu równoległem dwóch 1-gramowych próbek drobno sproszkowanego węgla w płaskich naczyńkach wagowych, lub na dobrze doszlifowanych szkiełkach zegarkowych w suszarce, ogrzanej uprzednio do 105°. Jedną z tych próbek suszy się przez ½ *godz*, drugą przez godzinę; z tych dwóch oznaczeń za prawidłowe uważać należy wyniki dające większy procent wody. Ze względu na niejednolitość materjału, można brać próbki kilkugramowe, suszyć w 105° przez ½—1 *godz*, zważyć i ponownie suszyć przez 15—20 *min*, powtarzając suszenie aż ciężar badanej próbki przestanie się zmieniać, lub węgiel zacznie przybierać na wadze, wskutek utleniania. Za podstawę do obliczenia zawartości wilgoci przyjmuje się największą stratę ciężaru.

Założeniem niniejszej pracy było ustalenie niektórych warunków suszenia przy oznaczaniu wilgoci węgla. Stosowano dwa rodzaje suszarek: 1) glicerynową, o wymiarach wewnętrznych 250 × 250 × 170 *mm*, napełnioną w części płaszczowej mieszaniną gliceryny i wody o temperaturze wrzenia 107[7]), 2) powietrzną o pojedyńczych ściankach, odpowiadająca niemieckim przepisom normalizacyjnym[8]), o wymiarach wewnętrznych 150 × 250 × 150 *mm*, ogrzewaną palnikiem gazowym do 107°. Do badań porównawczych używano krajowego węgla różnego pochodzenia i rodzaju. Wyniki, uzyskane metodą suszenia, porównywano z oznaczeniami wilgoci, wykonanemi według metody Schläpfera (z ksylenem).

W poniższem zestawieniu podane są wyniki kilku oznaczeń, wykonanych: 1) metodą Schläpfera, 2) drogą suszenia w suszarce glicerynowej w 107°, 3) zapomocą suszenia w suszarce powietrznej w 107°, stosując różny czas suszenia poszczególnych próbek.

Śledząc przebieg strat ciężaru substancji podczas suszenia, można zauważyć, że w suszarce glicerynowej największe straty ciężaru następują po upływie 45 *min*, w powietrznej — po upływie 30 *min*, krótszy czas suszenia daje się zastosować tylko do węgli o bardzo małej zawartości wilgoci. Strata ciężaru danego węgla, osiągnięta w ciągu 30 *min* w suszarce powietrznej, dorównywa, a nawet w większości wypadków przewyższa stratę ciężaru w suszarce glicerynowej po 45 *min* suszenia. Wyniki, uzyskane zapomocą suszenia, nie dochodzą do wartości otrzymanych według metody Schlpäfera. Jeżeli wyniki ksylenowego sposobu przyjmujemy za 100, wówczas straty ciężaru w suszarce glicerynowej wyniosą przeciętnie 84,3, a w powietrznej 86,4.

O ile przy wyborze suszarki mają decydować względy praktyczne, to jest rzeczą widoczną, że suszarka glicerynowa daje pewność nieprzekroczenia wymaganej temperatury, z drugiej jednak strony, złożona

Szp. 1. Przem. Chem. H. H.

1) Chem. Techn. Analyse III-e wyd. t. I str. 182 (1909).

2) Chem. Techn. Untersuchungsmethoden VII-e wyd. t. I str. 419 (1912).

3) Studien über Normung und einheitliche Prüfung der festen mineralischen Brennstoffe. (Deutscher Verband für die Materialprüfungen der Technik) Str. 109.

4) Dosage de l'eau d'interposition VIII-e Conférence de Chimie pure et appliquée str. 59—62 rok 1927.

5) Oznaczenie wilgoci w odmianach petrograficznych węgli polskich, Przemysł Chem. 13 (1929).

6) Analiza techniczna. Warszawa 1930.

7) Zawiera w 100 cz. wagowych 55 cz. gliceryny.

8) D I N Denog 201.

WYNIKI OZNACZANIA WILGOCI W WĘGLU.

Pochodzenie i rodzaj węgla:	Metoda Schläpfer'a	% zawartości wilgoci											
		Met. suszenia w suszarce glicerynowej							Met. suszenia w suszarce powietrznej normalnej				
		Czas w minutach							Czas w minutach				
		25	30	35	40	45	50	60	15	20	30	45	60
Węgiel Witryt W. I.	2,75	1,90		2,17	**2,35**	2,28	2,32						
„ Koksowniczy górnośląski E.	3,90	**2,89**		2,59		2,85	2,88		3,26		3,35	3,20	
„ z elekrowni miejskiej, Lwów	5,90	4,04		4,48		4,61	**4,70**		**4,62**		4,50	4,56	
„ z kopalni „Jowisz", miał	6,12		4,38			**4,51**		4,46		4,15	**4,64**	4,57	4,49
„ z kopalni „Mars", gruby	8,45		6,40			**6,49**		6,45		5,66	**6,84**	6,75	6,19
„ z kopalni „Mars", kostka	10,75		9,15			**9,37**		9,11		8,84	**9,37**	9,35	9,03
„ z kopalni „Jowisz", kostka	11,40		9,77			**9,86**		9,76		9,39	**10,01**	9,82	9,75
„ z kop. „Kazimierz", orzech I	11,60		10,35			**10,38**		10,26		9,87	**10,58**	10,25	10,02
„ z kopalni „Kazimierz" kostka I	12,15		10,54			**10,64**		10,58					
„ z kopalni „Jowisz", miał	12,18	8,90		9,74	9,83	**9,97**	9,75		9,87		10,19	**10,30**	
„ z kopalni „Juljusz", kostka II-b	12,05		10,54			**10,62**		10,38			**10,68**	10,42	10,35
„ z kop. „Juljusz", orzech II-b	13,10		10,99			**11,03**		10,91		10,05	**11,14**	10,89	10,70
„ z kopalni „Flora", kostka I	13,25		11,58			**11,65**		11,49		11,08	**11,87**	11,91	11,38

konstrukcja, wysoka cena, niemożność szybkiego doprowadzenia temperatury do żądanej wysokości, a wreszcie dłuższy czas suszenia — czynią ten rodzaj suszarki kosztowniejszym i mniej dogodnym w użyciu od suszarki powietrznej.

Dla suszarki powietrznej z miedzianej blachy o ściankach pojedyńczych i rozmiarze $150 \times 250 \times 150$ *mm* ustalić można następujący sposób postępowania:

Suszarkę ogrzewamy do 107° palnikiem gazowym. Płomień winien być tak uregulowany, aby przed przystąpieniem do suszenia, conajmniej w ciągu 30 *min*, temperatura nie ulegała zmianom. Po wstawieniu próbek temperatura obniży się jednak, po upływie około 10 *min*, powinna bez zmiany wielkości płomienia wrócić do 107°. Kulka rtęciowa termometru winna dotykać półki.

Do suszenia służą naczyńka o średnicy 5 *cm*, wysokości 3 *cm*, z dobrze doszlifowanemi pokrywkami. Naczyńka suszymy w ciągu 30 *min* w 107°, pozostawiając pokrywki w eksykatorze. Następnie naczyńka gorące wstawiamy do eksykatora, gdzie stygną w ciągu 45 *min*, poczem przykrywamy je szczelnie pokrywkami i ważymy.

Próbkę węgla wsypujemy łyżeczką do naczyniek, biorąc około 0,2 *g* (od 0,15 do 0,25 *g*) na 1 cm^2 powierzchni dna naczyńka, t. j. około 4 *g*, i ważymy.

Naczyńka (bez pokrywek) ustawiamy na górnej półce suszarki, ogrzanej do 107°. Czynność tę należy wykonać możliwie prędko, aby nie obniżać niepotrzebnie temperatury, która powinna osiągnąć ponownie 107° po upływie około 10 *min*. Próbkę pozostawiamy w suszarce na 30 *min* od chwili zamknięcia drzwiczek. W celu uniknięcia zmian temperatury podczas suszenia, drzwiczek suszarki nie otwiera się, oraz nie wstawia się nowych próbek.

Z suszarki gorące naczyńka przenosimy do eksykatora i pozostawiamy w nim równo 45 *min*, poczem należy je szczelnie zamknąć przechowywanemi w eksykatorze pokrywkami. Waży się niezwłocznie, możliwie w takim czasie, jak i puste naczyńka.

Oznaczenie należy powtórzyć do osiągnięcia zgodnych wyników. Najlepiej jest suszyć próbkę tego samego węgla — jedną po drugiej.

RESUMÉ.

En vue d'unifier le dosage de l'eau d'interposition (humidité) dans les charbons par la méthode de dessiccation dans l'étuve, on propose l'emploie d'une etuve de dimensions $150 \times 250 \times 150$ *mm* chauffée à 107).

Les prises d'essai sont reparties dans des pèse — substances à fond plat de 5 *cm* de diamétre sur 3 *cm* de haut en raison de 0,15 g a 0,25 *g* par centimetre carrè. Les echantillons sont introduits dans l'etuve et soumis à la dessiccation pendant 30 *min*, puis places dans un exsiccateur à chlorure calcique bien sec pendant 40 *min*; on bouche les pèse-substances au moment de les retirer de l'exsiccateur et on les pèse.

Uwagi do pracy inż. Czarneckiego p. t.

Siarczan magnezowy w naszych złożach soli potasowych

Remarques au travail de M. Czarnecki intitulé „Le sulfate de magnésium dans les gisement polonais des sels de potassium"

Dr. inż. DONAT LÄNGAUER

Nadeszło 31 sierpnia 1932

W pracy omawianej, autor — na podstawie szeregu doświadczeń i kalkulacyj handlowych—dochodzi do wniosku, że można z ługów, po przeróbce langbeinitu, otrzymywać siarczan magnezu i że fabrykacja jego się opłaci. Autor przytacza szereg ciekawych danych doświadczalnych i podaje ogólnikowo warunki, w których doświadczenia te zostały wykonane. W części doświadczalnej pracy, autor nie dość wyraźnie podkreślił pewien szczegół projektowanej fabrykacji, a mianowicie powstawanie pewnych ilości kalimagnezji podczas procesu odparowania i późniejszego oddzielenia tej kalimagnezji od wydzielonego siarczanu magnezu. Skutkiem tego kalkulacja przeprowadzona musiałaby być — zapewne w nieznacznym stopniu — skorygowaną.

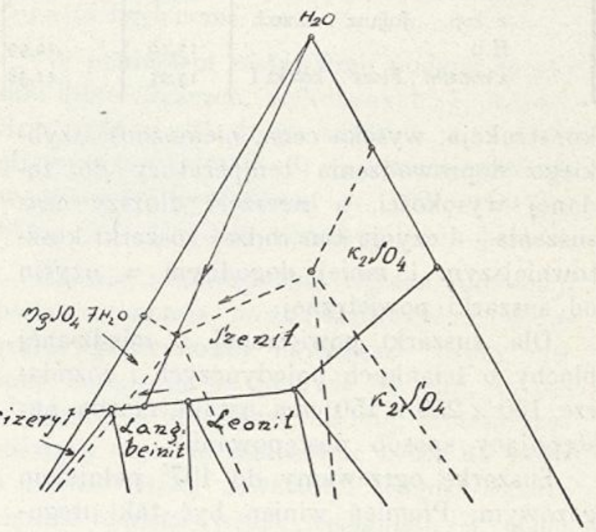
Rzecz ta występuje wyraźnie przy omówieniu procesu odparowania z punktu widzenia reguły faz. Dlatego też pozwolę sobie tę rzecz omówić nieco szerzej.

Ług otrzymany przez rozpuszczenie langbeinitu w wyższej temperaturze jest nasycony leonitem. Po kilkakrotnem wydzieleniu kalimagnezji z ługów gorących w niższych temperaturach, ługi pokrystaliczne będą nasycone szenitem. Pole nasycenia jego — jak wynika z załączonej ryciny 1 — jest ograniczone roztworami niezmiennymi: 1) szenit — siarczan potasu, 2) szenit — siedmiowodny siarczan magnezu.

Składy roztworów otrzymanych po kilkakrotnem wydzieleniu kalimagnezji będą zawierać coraz to więcej siarczanu magnezu i zdążać będą do roztworu niezmiennego: szenit — siedmiowodny siarczan magnezu.

Skład tego roztworu w temperaturze 25° jest 27% $MgSO_4$, 3,4% K_2SO_4. Z położenia tego roztworu w trójkącie Roozebooma wynika, że jest to roztwór zgodny (kongruentny). Zatem otrzymywane po krystalizacji kalimagnezji ługi macierzyste, nie będą mogły zawierać więcej magnezu, niż ten roztwór. Bo przejście do obszaru nasycenia jedynie siarczanem magnezu, jest tu niemożliwe.

Ponieważ autor ogranicza się tylko do podania zawartości siarczanu magnezu w ługu, z którym przeprowadza swoje doświadczenia, którego zawartość — wedle niego wynosi 31,6%, możnaby sądzić, że ług ten był już poprzednio podgęszczony. Należałoby podać zawartość siarczanu potasu oraz temperaturę. W odniesieniu do wyższych



Rycina 1. Izotermy układu K_2SO_4, $MgSO_4$, H_2O. ---- 25°, —— 83°.

temperatur np. 83°, jak na rycinie omawiany roztwór niezmienny znajduje się w obszarze roztworów nienasyconych. Na skutek odparowania skład jego będzie się zmieniał wzdłuż t. zw. linji konjugacji, prostej łączącej skład roztworu z punktem woda 100%, aż linja ta przetnie linję nasycenia langbeinitem w 83°. Wtedy zacznie się wydzielać langbeinit. Roztwór zmieniać będzie swój skład wzdłuż linji nasycenia, aż osiągnie się punkt równoczesnego nasycenia langbeinitem i kizerytem. Ponieważ i ten roztwór jest zgodny, to cały ług powinien wyparować do sucha. Możliwem jest powstawanie fałszywych stanów równowagi z wy-

dzieleniem leonitu. Jednak ostateczny skład wydzielonych kryształów powinien odpowiadać składowi roztworu niezmiennego t. j. 37,2% $MgSO_4$. 1,7% K_2SO_4.

Autor powinien był podać temperaturę, w której przeprowadzał proces odparowania i dokładną analizę wydzielonych kryształów.

Bogaty materjał doświadczalny uzupełniony temi danemi bezwątpienia — pozwoli nam na dokładne zdanie sobie sprawy z rentowności całego procesu.

Ciekawa ta praca — zarówno pod względem kalkulacji handlowej, jak i materjału doświadczalnego zapewne będzie dalej przeprowadzona ku pożytkowi naszego przemysłu.

Na zakończenie pozwolę sobie zaznaczyć, że układ trójskładnikowy K_2SO_4. $Mg\ SO_4$ i H_2O, do charakterystyki którego sprowadzają się zasady przeróbki langbeinitu, został ostatnio zbadany przez d'Ansa[1]). Wpływ zawartości $NaCl$ zbadany był przezemnie[2]). Obecnie układ ten był badany z punktu widzenia technicznego z Zakładzie Technologji Przemysłu Solnego Politechniki Lwowskiej.

ZUSAMMENFASSUNG.

1. Auf Grund phasentheoretischer Betrachtungen wurde bewiesen, dass beim Verdampfen von Laugen, die aus der Verarbeitung von Langbeinit stammen, kein reines Magnesiumsulfat erhalten werden kann, sondern dass wechselnde Mengen Kalimagnesia entstehen.

2. Bei der Verarbeitung muss also die Notwendigkeit der Trennung des Magnesiumsulfats von Kalimagnesia berücksichtigt werden.

Odpowiedź na uwagi Dr. Längauera w sprawie siarczanu magnezowego.

Inż. K. Czarnecki.

W mojej pracy, do której odnoszą się uwagi p. Längauera, wyraziłem pogląd, że z ługów odpadkowych po otrzymaniu siarczanu magnezowo-potasowego można drogą krystalizacji i przemywania otrzymać wolny od potasu siarczan magnezowy. Do wyrażenia tego twierdzenia dały podstawę pewne wyniki doświadczeń, które i obecnie nie zostały w zupełności wyjaśnione a które wskazywać się zdawały na to, że zawartość potasu w wykrystalizowanym siarczanie magnezowym da się usunąć taką samą drogą jak i zawartość chloru. W dalszej pracy jednak okazało się, że wniosek ten był mylny, że zatem tą drogą siarczanu magnezu od zawartości potasu oddzielić nie można.

Verfasser räumt ein, das auf dem vorgeschlagenen Wage die Befreiung des $MgSO_4$ vom Kalium nicht zu erreichen ist.

OD REDAKCJI otrzymaliśmy następujące oświadczenie z prośbą o wydrukowanie.

W związku z pracą ogłoszoną przezemnie w 21-22, Nr. Przemysłu Chemicznego z 1931 r., pod tytułem: „Studja nad produktami djastatycznej hydrolizy skrobi", winienem podać, że praca ta była planowana wspólnie z Panem D-rem Feliksem Polakiem i częściowo przez tegoż D-ra F. Polaka wykonana.

Aleksander Tychowski.

Ze Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej

Association des Ingénieurs-Chimistes de la République Polonaise

W sprawie kształcenia młodych chemików.

Artykułem swoim o instytucji inżynierów chemików w W. Brytanji kolega Dr. Micewicz wszczął dyskusję na temat kształcenia młodych inżynierów chemików, za co powinniśmy mu być wdzięczni z ogólnego punktu widzenia. Po również dwudziestoletniej pracy w przemyśle tak w kraju jak i zagranicą, następnie ze względu na własną działalność, będąc w ciągłej styczności z młodemi inżynierami opuszczającymi tuż politechnikę, sądzę, że jestem w stanie zabrać głos w tej rzeczy, wskazać na obecne braki i podać pewne drogi dla uzupełnienia praktycznego wykształcenia młodych inżynierów chemików, tak dla ich dobra własnego, jak i dla ogólnego dobra stanu inżynierów chemików. Również trzeba zaznaczyć że naszem t. j. starszych inżynierów chemików w przemyśle zadaniem powinno też być staranie o jaknaj lepsze wyszkolenie młodzej generacji, jeśli w walce na rynku światowym nie chcemy uledz innym konkurującym państwom.

Publikacje w innych czasopismach zagranicznych na

[1]) Kali 1915.

[2]) Längauer. Roczniki chem. 1931.

ten temat były dla kolegi Dra Micewicza prawdopodobnie bodźcem do zapoznania nas z podobnemi instytucjami. Przytoczony przykład instytucji inżynierów chemików Anglików, jako narodu „najbardziej praktycznego i realistycznego na świecie", może tylko w małej mierze służyć nam za wzór. Program studjów nie może być przyjęty przez nas, chociażby już dlatego, że założenie „iż kandydat do zawodu inżyniera chemika, przedmioty podstawowe, jak chemję, fizykę, matematykę, technologję chemiczną i t. d., (które u nas są włączone do studjów politechnicznych) posiadł już w innej wyższej uczelni teoretycznej" u nas nie może mieć zastosowania, o ile nie mamy zamiaru przekształcenia szkolnictwa począwszy od szkół średnich. Ale właściwie głównym powodem tego, że naszym inżynierom chemikom nie możemy dać podobnego wykształcenia jak w Anglji jest to, że ustrój państwowy W. Brytanji jako państwa kolonjalnego i zupełnie odmienny ustrój przemysłu chemicznego, nie pozwala nam przyjąć ich systemu studjów technicznych. Jeżeli rzucimy okiem na przytoczone przykłady pytań egzaminacyjnych, to konstatujemy, że mamy tu do czynienia z kandydatami na inżynierów chemików t. zw. konstruktorów, lub też inżynierów cywilnych (Consulting-Engineer). Również i wykłady technologji chemicznej są ułożone dla tych, którzy wstępują do wielkich zakładów przemysłowych, lub też obierają karjerę samodzielną. W. Brytanja potrzebuje takich sił ze względu na wielce skoncentrowany przemysł chemiczny, jakoteż ze względu na przedsiębiorstwa, które w kraju i w kolonjach zajmują się budową zakładów chemicznych. Z tego nie wynika bynajmniej, że Anglicy nie posiadają chemików teoretyków, którzy zajmują się nowemi problemami i zagadnieniami w zakresie technologji chemicznej. Owszem, na to są znane inne instytucje badawcze prywatne, albo państwowe bardzo dobrze ufundowane.

Jeżeli rzucimy okiem na nasz przemysł chemiczny, to pomimo olbrzymiego rozwoju odrodzonej Polski — pominąwszy obecny kryzys, który prowadzi tylko do ozdrowienia — nie mamy miejsca dla ewentualnie w tym kierunku wykształconych inżynierów chemików. Musimy mojem zdaniem, że się tak wyrażę, połączyć kierunek teoretyczny z praktycznym. Młodemu inżynierowi nie posłużą wiadomości instalacyjne zakładów, lub inne wiadomości inżynieryjne, jeżeli mu brak będzie podstawowych wiadomości z ogólnej chemji i chemji teoretycznej, względnie, na co specjalnie chciałbym położyć nacisk, zastosowania osiągniętych wiadomości teoretycznych w praktyce. Przy moich pracach i zadaniach do rozwiązania różnorodnych zagadnień, musiałem wiedzieć, jakie są teoretyczne podstawy tego lub owego procesu, i jakie wskazówki daje mi chemja teoretyczna, albo ściślej powiedziawszy fizyczna chemja. Skonstatowałem, że młodzi inżynierowie posiadają dostateczne podstawy teoretyczne, ale czego im głównie brak, to umiejętności zastosowania tej wiedzy w praktyce.

Dla ułatwienia i rozwiązania wyżej wspomnianych zadań przez starszych kolegów, powinna politechnika, przy bezwzględnem zachowaniu obecnego wykształcenia teoretycznego, jeszcze bardziej niż dotychczas, przy wykładach, w pracowniach i przy egzaminach, kłaść nacisk na zastosowanie praktyczne. Samo to jednak stanowczo nie jest wystarczające i tu poruszam drugi ważny punkt, a mianowicie podwyższenie znaczenia stanu inżynierów chemików, i zapobieganie bezrobociu przez nadprodukcję inżynierów chemików. Tak jak inne zawody akademickie, wymieniam tylko medycynę i adwokaturę, wymagają praktycznej pracy przed osiągnięciem samodzielności, tak byłoby pożądanem, żeby inżynier-chemik po egzaminach spędził przynajmniej rok na praktyce w przedsiębiorstwach prywatnych czy też państwowych. W tych instytucjach zwykle pod kierownictwem starszego kolegi znajdą kandydaci na inżynierów, o ile swój zawód pojmują z pewną dozą idealizmu, dostateczne pole do pracy i do zupełnego praktycznego dokształcenia się. Ten projekt stanowczo nie jest nowy i również nie bardzo popularny ze względu na przedłużenie studjów; jest jednak konieczny, jeżeli wyszkolenie młodzieży, która ma być podporą Państwa i Ojczyzny, leży nam na sercu.

Wspomnę jeszcze, że w Ameryce zakłady przemysłowe posiadają przeważnie oddział badawczy i nowowstępującego młodego inżyniera przydziela się do tego oddziału. Firma liczy się z góry z tem, że przez pierwszy rok kandydat, chociaż pobiera płacę, nie przynosi żadnych korzyści. Ten rok jest właśnie rokiem praktycznym i równocześnie decyduje o dalszej karjerze kandydata. Ten system, również zaprowadzony w Zakładach Gieschego, jest dobry, chociaż cokolwiek drogi. Dodam jeszcze, że obawy, co do wynoszenia t. zw. tajemnic fabrycznych, zupełnie nie są uzasadnione.

Kończę analogicznie z kolegą Dr. Micewiczem cytacją: „Die Theorie ist der beste Führer in der Praxis".

Dr. inż. Leon Weissmann
Oddział badawczy Zakładów Gieschego

Książki i czasopisma nadesłane do Redakcji

Livres et journaux envoyés à la rédaction

Prof. A. Travers. Nancy. Leçons de Chimie a l'usage des élèves des Mathématiques Spéciales et des étudiants des Facultés des Sciences. Paryż 1931. Librairie Vuibert (Boul.-St.-Germain 63). Cześć I Chimie générale, str. 176, cena 20 fr. fr. Część II Métalloïdes, str. 214, cena 22 fr. fr.

Bardzo ciekawy, oryginalnie napisany podręcznik chemji. Autor odrazu prowadzi czytelnika w gąszcz zagadnień. Na 3-ej stronie tekstu mamy wykres rozpuszczalności równoczesnej dwu ciał na 4-tej i 5-tej wykresy z analizy termicznej stopów, na 8-mej wykres krzywych pary i rosy. Jestto rozdział pierwszy: metody rozdzielania. W rozdziale drugim: prawa chemji, zasadnicze prawa wraz z hipotezą Avogadry opisane są na pięciu stronach, natomiast „prawo Richtera" o równoważnikach (zwracam uwagę na fenomenologiczne stanowisko autora) zajmuje wraz z przykładami i oznaczeniem c. a. stron 11. Na 4 stronach definiuje autor „ciało czyste" — pierwiastek i daje kilka wiadomości z budowy materji. Rozdział IV: Związki, wzory, ciężar drobinowy. str. 10. V.: Wartościowość, str. 7. VI.: Stan krystaliczny i bezkształtny str. 7. VII: Alotropja str. 7. — Styl jest nieraz niemal telegraficzny. Zawsze podziwiać należy ostre sprecy-

zowanie pojęć i twierdzeń oraz bogactwo wiadomości podawanych na tak małej przestrzeni przez autora. Rozdział VIII o prędkości reakcji i katalizie (str. 11), IX: o równowadze chemicznej i regule faz (str. 30), X: o teorji jonowej (str. 54), XI: Zasadnicze pojęcia termochemji (str. 7). Trzeba wielkiego opanowania przedmiotu i dużego wysiłku myśli aby w takim skrócie podać tak bogatą treść.

Część II — opisowa, również jest ujęta w sposób nader treściwy. Autor wychodzi zawsze od faktów — np. sposobów otrzymywania. Tłumaczenia podaje we wzorach, lecz nie zatrzymując się przy nich bieży do nowych faktów. W ten sposób i ta część jest wielce treściwa i nawet znawca chemji znajdzie w niej niejedną rzecz ciekawą i nową dla siebie.

Całość jest rzeczywiście bardzo polecenia godna.

Dr. Suchowiak

Wiadomości bieżące

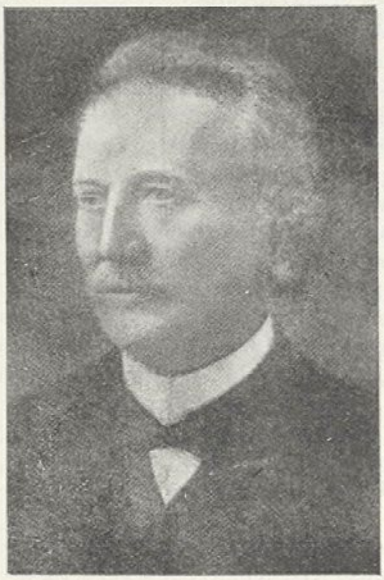
Nouvelles du jour.

III Zjazd Chemików Polskich. Główny Komitet Wykonawczy III Zjazdu Chemików Polskich we Lwowie zawiadamia, że Zjazd odbędzie się we Lwowie w dn. 24, 25 i 26 czerwca 1933 r.

Przedmiotem obrad będą zagadnienia z chemji teoretycznej, technologji chemicznej i nauczania chemji. Członkiem Zjazdu może być każdy, interesujący się powyższemi zagadnieniami. Termin zgłoszeń, oraz nadsyłania streszczeń referatów upływa dnia 1 marca 1933 r. Zgłoszenia należy kierować pod adresem Głównego Komitetu Wykonawczego III Zjazdu Chemików Polskich (Warszawa, ul. Polna 3, Politechnika, Polskie Tow. Chemiczne). Streszczenia referatów wraz z tytułem, nie powinny przekraczać 1/2 strony druku „Roczników Chemji". Czas przemówienia referenta wynosić może maks. 15 minut, dyskusja 10 min.

Składka członkowska dla uczestników Zjazdu wynosi zł. 10, dla studentów zł. 3. Prosimy o przesyłanie składek członkowskich (P. K. O. konto 505, Polskie Tow. Chemiczne) równocześnie ze zgłoszeniem. *Główny Komitet Wykonawczy III Zjazdu Chemików Polskich.*

Profesor Dr. Augustyn Bistrzycki.



W czerwcu tego roku obchodził 70-cio lecie swoich urodzin Profesor Dr. Augustyn Bistrzycki. Należy on do plejady uczonych, których ziemia wielkopolska wydała, a którego losy zagnały do wolnej Szwajcarji, gdzie piastuje katedrę chemji organicznej i analitycznej w *alma mater friburgensis.*

Małżonka jego, Pani Franciszka z domu Kliszczyńska, ze znanej zaszczytnie obywatelskiej rodziny polskiej w Poznaniu, — więc nie dziw, że społeczeństwo wielkopolskie obdarza swego ziomka-jubilata szczerem zainteresowaniem się jego osobistością i jego pracą naukową.

Urodzony dnia 13 czerwca 1862 w Poznaniu, uczęszczał w rodzinnem mieście do ówczesnego gimnazjum realnego, które ukończył w 1882 z chlubnem świadectwem dojrzałości. W tej szkole, do której Jubilat zachowuje po dziś dzień szczere przywiązanie i wdzięczną pamięć, uczyli go chemji Dr. Teodor Krug, rodem z Bojanowa w pow. rawickim, autor dobrego naonczas podręcznika chemji[1]) oraz Dr. Benno Mendelsohn, który był wychowankiem tejże samej szkoły. Oprócz zamiłowania i uzdolnienia w kierunku przyszłego swego zawodu Jubilat wykazywał również drzemiący w nim nieprzeciętny talent w rysownictwie, pod kierunkiem Prof. Marjana Jaroczyńskiego, artysty-malarza i znakomitego pedagoga. Rok przedtem ukończył to samo gimnazjum przyjaciel jubilata: Stanisław Kostanecki, który później objął katedrę chemji organicznej w Bernie szwajcarskiem i w annałach tej wiedzy zapisał się świetnie pracami o trwałej wartości naukowej. I jeśli pragnienia i dążenia człowieka są wynikiem splotu wpływów i oddziaływania jego otoczenia, to bezwątpienia wymienieni, obok innych, mentorzy i przyjaciele, wśród których jubilat wzrastał i dojrzewał, mieli udział w rozbudzeniu w nim zamiłowania do wiedzy i nauki oraz w zarysowaniu prostolinijnem jego charakteru, czystego jak kryształ i szczerego jak złoto.

Po ukończeniu szkoły średniej Bistrzycki rozpoczął studja w Berlinie. Poświęcił się przedewszystkiem studjum chemji, który to zamiar powziął już bardzo wcześnie, będąc jeszcze na ławie szkolnej, w niższej sekundzie. Po 4-tej, czy też 5-tej lekcji chemji, wróciwszy na obiad do domu, oświadczył swojemu ojcu, że studjować będzie chemję. I w tym zamiarze wytrwał wolą żelazną. Słuchał też wykładów niektórych medycznych, jak np. toksykologji, które studja okazały się później bardzo pożyteczne w jego pracy zawodowej.

W r. 1884 wstępuje do laboratorjum słynnego badacza Liebermanna, profesora Politechniki w Charlottenburgu i zostaje po roku asystentem w jego zakładzie. W r. 1892 uzyskuje w Uniwersytecie berlińskim stopień doktora filozofji i jeszcze w tym samym roku habilituje się w Politechnice charlottenburgskiej. Na stanowisku docenta prywatnego i asystenta pozostaje do 1896, w którym roku przyjmuje powołanie do Uniwersytetu we Fryburgu szwajcarskim, gdzie na stanowisku kierownika I. Instytutu chemicznego dotąd

[1]) Dr. Th. Krug, Leitfaden der unorganischen Chemie für höhere Lehranstalten, Münster 1878.

pozostaje i roztacza błogą działalność na pożytek wiedzy i nauki. Razem z nim przybywa do Fryburga szereg jego uczni z Charlottenburga i od razu nowa pracownia tętni duchem pracy badawczej pod okiem i kierunkiem mistrza nadzwyczajnego.

Zaznaczyć trzeba, że ta pracownia naukowa znalazła pomieszczenie w pewnym rządowym arsenale, który Bistrzycki przekształcił na wzorowe laboratorjum chemiczne.

Podziwiał to laboratorjum, między innymi, Stefan Niementowski, z którym Bistrzycki pozostawał w stosunku przyjaźni. Również szczere węzły przyjaźni łączyły Bistrzyckiego z Marcelim Nenckim.

Nadmienić też należy, że we Fryburgu Bistrzycki zawarł swego czasu znajomość z Ignacym Mościckim, wówczas asystentem fizyki w Uniwersytecie fryburgskim, a obecnie Prezydentem Rzeczypospolitej Polskiej, którego energję i wytrwałość w pracy naukowej Jubilat po dziś dzień podziwia.

Prace naukowe, które tylko w krótkim zarysie mogą tu być naszkicowane, rozpoczął Bistrzycki w współpracy z swoim przyjacielem, przedwcześnie, w roku 1910 z wielkim uszczerbkiem dla nauki, zgasłym Profesorem St. Kostaneckim, nad syntezą izomeru euksantonu. Dysertacja doktorska dotyczyła kwasów o-aldehydo-ftalowego i opianowego i była w następstwie zawiązkiem szeregu dalszych prac własnych i jego uczni nad własnościami i pochodnemi kwasów o-aldehydo-karbonowych. Przez kondensację tych kwasów z o-dwuaminami wykryto nową grupę ciał, mianowicie aroileno-benzimidazole, a najprostszemu przedstawicielowi tej grupy Bistrzycki dał nazwę fenyleno-ftalimidonu. Liczne pochodne tego chromogenu, o ciekawych skondensowanych układach pierścieniowych, otrzymano następnie przez kondensację o-dwuamin z laktonami, oraz głównie z kwasami dwukarbonowemi. Szczególne znaczenie miały wnikliwe badania w szeregu dwu- i trójfenylometanu. Materjałem wyjściowym dla otrzymania przeróżnych nowych związków tego typu były aromatyczne alkoholokwasy drugo- i trzeciorzędowe głównie benzylowy. Kondensacja tego kwasu z fenolem dała kwas p-oksy-trójfenylo-octowy, który, po zabraniu dwutlenku węgla, stężonym kwasem siarkowym, przeszedł w p-oksy-trójfenylokarbinol. Wychodząc z tego związku uzyskano poprzez p-metoksytrójfenylochlorometan, pierwszą syntezę dwufenylo-chinono-metanu, chromogenowej substancji macierzystej barwników aurynowych lub trójfenylo-metanowych, nazwanej później p-fuksonem. Obserwacja odczepiania się dwutlenku węgla w ciągu tej pracy dała następnie podstawę do opracowania metody analitycznej dla kwasów trzeciorzędowych. Przedmiotem innych obszernych badań były syntezy pochodnych antracenu. Bardzo ciekawe i doniosłe wyniki dały badania nad kwasem tiobenzilowym, estrem kwasu tiokarbaminowego, pochodnemi oksytiofenu, i t. d.

Powyższe zestawienie prac, pobieżnie i w bardzo ciasnych ramach ujęte, jest tylko słabym odblaskiem wielkich zasług naukowych ich autora, a wiele prac szczególnie z ostatnich czasów spoczywa jeszcze niepublikowane w dyssertacjach doktorskich, w jego zakładzie i podług jego idei wykonanych. Liczba tych które doczekały się już publikacji przekracza setkę.

Z rzadko spotykanem ujęciem pedagogicznem i głębokiem zrozumieniem psychologicznem — jak jego uczniowie zaświadczają — daje mistrz wykształceniu teoretycznemu i praktycznemu swych uczniów odpowiednio szerokie podstawy, które licznej rzeszy jego uczniów torują drogę do karjery naukowej i do poważnych stanowisk w przemyśle chemicznym.

Wykłady jego, połączone z celowo obmyślonemi, i starannie przygotowanemi doświadczeniami, odznaczają się niezwykłą jasnością i trzymają silnie na uwięzi uwagę słuchaczy.

W ćwiczeniach praktycznych usiłuje rozbudzić w swoich uczniach zmysł krytyczny i badawczy oraz umiłowanie prawdy i obowiązkowości, jednem słowem, z powołania prawdziwy profesor, przejęty szlachetnym idealizmem dla nauki i życzliwością dla ludzi.

Niejednokrotnie otrzymywał propozycję zamiany katedry na poważne i bardzo intratne stanowiska w wielkim przemyśle, lecz nigdy tych propozycyj nie przyjął, pozostał wiernym swej przysiędze doktorskiej, że sztandar nauki dzierżyć będzie „*non lucri causa sed divinae veritatis*".

Wśród uczniów Jubilata znajduje się liczny zastęp polaków, których mistrz darzył zawsze szczerą życzliwością,

Z jego pracowni wyszli J. Flatau i K. Tymieniecki-z którymi Bistrzycki przeprowadził kondensację kwasu migdałowego przy pomocy fenoli, następnie razem z L. Nowakowskim przeprowadził podobną kondensację kwasu benzilowego, a dalszym wynikiem tej ostatniej pracy było niespodziewane odkrycie, że kwasy karbonowe typu, kwasu trójfenilooctowego przy pomocy stężonego kwasu siarkowego, bardzo łatwo odczepiają grupę *CO*, które odkrycie Bistrzycki ogłasza razem z C. Herbstem z Łodzi i z swoim asystentem Siemiradzkim.

Obok wymienionych, z których K. Tymieniecki był wogóle jego pierwszym asystentem we Fryburgu, opuścili jego pracownię z tytułem doktora: Jan Wedel, również swego czasu asystent, właściciel znanej fabryki czekolady w Warszawie, Borzuchowski, Namysłowski, dyrektor fabryki pod Krakowem, Z. Zaleska, obecnie profesorowa Mazurkiewiczowa w Warszawie; hr. Rostworowski, pułkownik w Brodach; Dłużnikiewicz, podpułkownik w Łomży, (zginął tragicznie przed niedawnym czasem w Sanoku); Becker, legjonista, obecnie w laboratorjum wojskowem w Warszawie; Elzanowski, St. Jabłoński w Montreux, W. Drahol w Zgierzu, Sobolewski, Winkler, Czechowski, Czamański, Sienicki, A. Nowakowski w Baku; K. Nencki, dyrektor gazowni w Piotrkowie, później dyrektor Samolotu w Poznaniu i wielu, wielu innych. Z pośród jego uczniów, zajmują wzgl. zajmowali akademickie stanowiska docentów i profesorów: Simonis w Charlottenburgu, J. Gyr we Fryburgu szwajc., Juljan Flatau w Poznaniu, Weizmann znany wódz syjonistów w Londynie, Cardinaux, Risi, Güntensperger i Fässler w Ouebec, Wohlleben w Dayton, Ancizu w Bogotá, Lecco w Belgradzie i inni.

A. Denizot.

Wydawca: imieniem Chemicznego Instytutu Badawczego Dyrektor Dr. Zenon Martynowicz.
Redaktor: Prof. Dr. Kazimierz Kling. Drukarnia Techniczna, Warszawa, Czackiego 3-5.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA WROCŁAWSKA

A 1255 II
POLITECHNIKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA WROCŁAWSKA

SPIS IMIENNY